

⑩ 日本国特許庁(JP)

⑪ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報(A)

昭64-81949

⑬ Int.Cl.⁴

G 03 C 11/00
G 03 F 7/00

識別記号

3 0 3

庁内整理番号

7267-2H
F-6906-2H

⑭ 公開 昭和64年(1989)3月28日

審査請求 未請求 発明の数 1 (全6頁)

⑮ 発明の名称 フォトレジスト用剝離剤

⑯ 特 願 昭62-238962

⑰ 出 願 昭62(1987)9月25日

⑱ 発 明 者 松 本 勝 男 神奈川県川崎市川崎区夜光1丁目3番1号 旭化成工業株式会社内

⑲ 発 明 者 浜 田 一 幸 神奈川県川崎市川崎区夜光1丁目3番1号 旭化成工業株式会社内

⑳ 出 願 人 旭化成工業株式会社 大阪府大阪市北区堂島浜1丁目2番6号

明 細 書

1. 発明の名称

フォトレジスト用剝離剤

2. 特許請求の範囲

γ-ブチロラクトン、N-メチルホルムアミド、N,N-ジメチルホルムアミド、N,N-ジメチルアセトアミド、N-メチルピロリドンより選ばれる少なくとも一種と、アミノアルコール類の中から選ばれる少なくとも一種と、水とを含有することを特徴とするフォトレジスト用剝離剤

3. 発明の詳細な説明

(産業上の利用分野)

本発明は、半導体回路パターン製造時に用いられるフォトレジスト、特にポジ型フォトレジストを用済み後除去するために用いるフォトレジスト用剝離剤に関する。

フォトレジストは半導体回路パターン製造時に用いられる感光性の樹脂で、シリコンウエハー等の無機基質上の所望の位置に、エッチングや不純物注入等の操作を加えるために使用される。フォ

トレジストには大きく分けると、光の当たった所が現像液に溶け易くなるポジ型と、その逆のネガ型があり、それぞれの特徴に応じて使い分けられている。ポジ型レジストはアルカリ可溶ノボラック樹脂に感光剤としてキノンジアザイド類を混合したものが最も一般的であり、高い解像度が得られることから、最近の高集積化の要求に応じられるレジストとして使用量が急増している。

半導体回路パターンの製造工程では、レジストを無機基質上に均一に塗布した後、フォトマスクを通して露光し、引き続いて適当な溶剤で現像し、微細なパターンを無機基質上に形成する。続くエッチングや不純物注入の工程では、このレジストによる微細なパターンは保護被膜となつて、無機基質上に微細な電子回路が形成され、その後、不要となつたレジスト被膜は剝離除去される。

(従来の技術と問題点)

レジストの剝離には、各種の有機あるいは無機系薬品が研究され用いられてきた。実用的に用いられている例としては、有機系では、有機スルホ

ン酸を主体とする剥離剤（特開昭5ノフ2503など）、アルキレングリコールを主体とする剥離剤（特公昭43ノフ695号公報など）があり、また、無機系では、硫酸と過酸化水素の混合物を用いる方法（ピラニア洗浄）や、アンモニアと過酸化水素、塩酸と過酸化水素、およびフッ酸による洗浄を組み合わせた方法（RCA洗浄）などがある。

有機系の剥離剤は、一般的に剥離力が低く、特に選択イオン注入等の工程で著しく変質硬化したレジストに対しては、ほとんど剥離効果を示さない。有機スルホン酸を主体とする剥離剤は、有機系では最も一般的に用いられているが、金属に対する腐食性があるため、しばしばアルミニウム配線を付したウエハーのレジスト剥離において問題を引き起こし、さらに、通常有毒なフェノールを含有するため、安全上問題である。また、ボシ型レジストの剥離に関しては、ジメチルスルホキシド、N,N-ジメチルホルムアミド等の高極性溶剤を主体とする剥離剤が有効であるとの発表がある

陽イオン等のイオン性物質の除去に非常に有効である。

しかしながら、これらの剥離剤でも、UV照射、反応性イオンエッチング（RIE処理）あるいはイオン注入等で処理した後のレジストの剥離は非常に困難である。

また、水あるいは有機溶剤と無機、有機塩基を組合わせた剥離剤も発表されているが（特開昭53ノフ6023号公報、特開昭61ノフ29264ノ号公報、米国特許第38ノ3307号明細書、米国特許第45ノ8675号明細書など）、いずれも有機溶剤の揮発性、引火性の問題あるいは塩基系溶剤を必要とすること等、また、塩基の安定性等の問題を有し、さらには剥離力も充分でない為、実用的でない。

一方、無機系の剥離剤は、レジストの剥離力、イオン性物質の除去能力ともに優れているが、高濃度の酸、アルカリ、過酸化水素を用いるため、作業安全上危険性が高く、さらに、過酸化水素は経時的に分解するため、剥離剤の濃度管理が難し

（米国特許第430468ノ号明細書、米国特許第4403027号明細書、特開昭60-66424号公報など）が、これらの剥離剤は、一般的には実用化されていない。これはレジストの剥離力が不十分な上に、金属イオン等のイオン性物質に対する溶解力がほとんどないためと考えられる。無機基質上に何らかの原因で付着した金属イオンは、拡散工程等の高温処理を受ける工程において無機基体中にしみ込み、半導体の性能に致命的な欠陥を与えるため、レジスト剥離工程では、これらの汚れが完全に除去されている必要がある。

上記問題の解決の為に、本発明者等はジメチルスルホキシドと水並びに界面活性剤を含有する剥離剤、及びアブチロラクトン、N-メチルホルムアミド、N,N-ジメチルホルムアミド、N,N-ジメチルアセトアミドより選ばれる一種以上とアルコール及び／又は水並びに界面活性剤を含有する剥離剤を見出し、特許出願した。

これらの剥離剤は、一般的に用いられている有機系の剥離剤に比べ、高い剥離力を示すと共に金

いという欠点がある。また、金属に対する腐食性が強いため、アルミニウム配線を付したウエハーのレジスト剥離には適用されない。

上記のように、従来のレジスト剥離剤は、有機系および無機系の剥離剤いずれも、それぞれ欠点があり、レジスト剥離剤として充分満足できるものは得られていない。また、高エネルギー処理後のレジストをも十分に剥離できる剥離剤で、特に収扱い性、液管理の観点から、有機系のものが強く求められている。

（問題点を解決するための手段）

本発明者らは、上記の問題点を解決するため、高いレジスト剥離力を有し、金属に対する腐食性がなく、さらに、液安定性、安全性が高く、充分に実用性のあるレジスト剥離剤について鋭意検討した結果、本発明を完成するに至った。

すなわち、本発明は、アブチロラクトン、N-メチルホルムアミド、N,N-ジメチルホルムアミド、N,N-ジメチルアセトアミド、N-メチルピロリドンより選ばれる少なくとも一種と、アミノ

アルコール類の中から選ばれる少なくとも一種と、水とを含有することを特徴とするフォトリソスト用剥離剤である。

本発明剥離剤中の各成分の量は特に制限されるものではないが、通常、剥離剤全体に対し、 γ -ブチロラクトン、N-メチルホルムアミド、N,N-ジメチルホルムアミド、N,N-ジメチルアセトアミド、N-メチルピロリドンより選ばれる少なくとも一種以上の総量が30wt%以上、アミノアルコールノ〜50wt%及び水5〜60wt%の範囲にあるものが好ましい。

アミノアルコールとしては、N- γ -ブチルエタノールアミン、ジエチルアミノエタノール、2-(2-アミノエチルアミノ)エタノール、2-エチルアミノエタノール、N,N-ジメチルエタノールアミン、N-メチルジエタノールアミン、N-エチルジエタノールアミン、ジエタノールアミン、 γ - γ -ブチルエタノールアミン、トリイソプロパノールアミン、3-アミノ- γ -ブチノール、2-メチルアミノエタノール、イソプロパ

ノールアミン、N-エチルジエタノールアミン等が挙げられる。

(作用)

本発明の剥離剤は、半導体回路パターン製造工程中で、UV照射、反応性イオンエッチング(RIE処理)あるいはイオン注入等の高エネルギー処理により硬化したポジ型レジストに対して、それぞれ γ -ブチロラクトン、N-メチルホルムアミド、N,N-ジメチルホルムアミド、N,N-ジメチルアセトアミド、N-メチルピロリドン単独あるいはこれらの混合物の示す剥離力、あるいはアミノアルコールまたは水が単独で示す剥離力からは予想できないような優れた剥離力を示し、現在最も強力な剥離剤といわれている硫酸と過酸化水素の混合物による洗浄(ピラニア洗浄)にも匹敵する強力な剥離力が得られる。本発明の剥離剤から一成分でも欠けると著しい剥離力の低下が生じる。

なお、本発明の剥離剤の調製法は特別なものではなく、単に各成分を混合するのみでよい。

本発明の剥離剤に界面活性剤を添加しても実用上さしつかえなく、これの添加により、微小な凹を表面から取り除き、剥離剤中に安定に分散することができる。界面活性剤としては、金属イオンを含まない非イオン系のものが最も好ましく、脂肪酸モノグリセリンエステル、脂肪酸ポリグリコールエーテル、脂肪酸ソルビタンエステル、脂肪酸蔗糖エステル、脂肪酸アルカノールアミド、脂肪酸ポリエチレングリコール縮合物、脂肪酸アミド・ポリエチレングリコール縮合物、脂肪族アルコール・ポリエチレングリコール縮合物、脂肪族アミン・ポリエチレングリコール縮合物、脂肪族メルカプタン・ポリエチレングリコール縮合物、アルキルフェノール・ポリエチレングリコール縮合物、ポリプロピレングリコール・ポリエチレングリコール縮合物などで、HLBが7以上のものが例示される。

また、本発明の剥離剤は、混和性のある他の成分を含むこともさしつかえない。例えば、プロピレングリコール等のアルキレングリコール類、ブ

ロピレングリコールモノメチルエーテル等のアルキレングリコールエーテル類、炭素数4以上のアルコール類などが挙げられる。

(効果)

本発明の剥離剤は、水を含有することから、イオン性物質についても優れた洗浄力を示し、剥離を終えた無機基体の表面を完全に清浄にすることができる。

また、本発明の剥離剤は通常の金属、特にアルミニウムに対する腐食性がないので、アルミニウム配線を付したウエハのレジスト剥離にも使用できる。

さらに、液安定性、安全性が高いのも本発明の特徴である。本発明の剥離剤の成分は、比較的毒性が低く、また引火点も高いので、取り扱い上の危険が少ない。特に本発明の剥離剤が水を含む為、より引火しにくいので好ましい。

(実施例)

以下に実施例を挙げ、本発明をさらに具体的に説明する。

なお、サンプルは次のように調製した。すなわち、市販のポジ型レジスト「東京応化工業調製 OFPR-800(商品名)」を5インチウェハに約1.5μmの厚さで塗布し、140℃で30分間ベークした。その中の1枚をサンプル1とした。残りの3枚にUV照射、反応性イオンエッチング(RIE処理)及びイオン注入操作の中のいずれか一つの操作を行いレジストを変質硬化させた。これら3枚をそれぞれサンプル2、3、4とした。次にサンプル1～4をダイヤモンドカッターで13×25mmに切断し、これらを剝離試験に用いた。

また、剝離後のウェハ表面の汚浄度の判定は金顕微鏡を用いて以下のように行つた。

○：完全に剝離されている

△：一部に剝離残りがある

×：ほとんど剝離されていない

実施例1～8

表1に示す剝離剤を30mlの試験管に10ml入れて、100℃のオイルバス中で15分以上加熱

後、上記サンプル4種類(1～4)を投入し、15分間静置後の剝離状態を判定した。その結果を表1に示す。

比較例1～2

表1に示す剝離剤を用いる以外は実施例1～8と同様の方法で剝離性能を評価した。その結果を表1に示す。

(以下余白)

表1 100℃での剝離

(数字はwt%)

	剝離剤	サンプル1 処理法	1	2	3	4
			ベークのみ	UV処理	RIE処理	イオン注入
実施例	1 γ-ブチロラクトン(70)/水(20)/2-メチルアミノエタノール(10)		○	○	△	×
	2 N-メチルホルムアミド(70)/水(20)/2-メチルアミノエタノール(10)		○	○	△	△
	3 N,N-ジメチルホルムアミド(70)/水(20)/2-メチルアミノエタノール(10)		○	○	△	×
	4 N,N-ジメチルホルムアミド(70)/水(20)/2-メチルアミノエタノール(10)		○	○	△	×
	5 N-メチルピロリドン(70)/水(20)/2-メチルアミノエタノール(10)		○	○	△	△
	6 N-メチルホルムアミド(50)/水(30)/2-エチルアミノエタノール(20)		○	○	△	△
	7 N-メチルホルムアミド(30)/水(50)/n-ブチルエタノールアミン(20)		○	○	△	△
	8 N-メチルホルムアミド(40)/γ-ブチロラクトン(30)/水(20)/2-メチルアミノエタノール(10)		○	○	△	△
比較例	1 γ-ブチロラクトン(100)		×	×	×	×
	2 N-メチルホルムアミド(100)		△	△	×	×
	3 N,N-ジメチルホルムアミド(100)		△	×	×	×
	4 N,N-ジメチルアセトアミド(100)		△	×	×	×
	5 N-メチルピロリドン(100)		△	×	×	×
	6 水(100)		×	×	×	×
	7 2-メチルアミノエタノール(100)		×	×	×	×
	8 N-メチルホルムアミド(80)/2-メチルアミノエタノール(20)		△	△	×	×
	9 N-メチルホルムアミド(80)/水(20)		△	△	×	×
	10 水(80)/2-メチルアミノエタノール(20)		×	×	×	×
例	11 市販剝離剤 A *1		○	△	×	×
	12 市販剝離剤 B *2		○	△	×	×

*1 ドデシルベンゼンスルホン酸、フェノール類、塩素系溶剤の混合物

*2 アルキレングリコール、有機アルカリの混合物

実施例 9 ~ 16

表 2 に示す剝離剤を 30 ml の試験管に 10 ml 入れて、60℃ の水中で 15 分以上加熱後、上記サンプル 4 種類 (No. 1 ~ No. 4) を投入すると同時に超音波 (45 KHz、180 W) を掛け、15 分後の剝離状態を判定した。その結果を表 2 に示す。

比較例 13 ~ 24

表 2 に示す剝離剤を用いる以外は実施例 9 ~ 16 と同様の方法で剝離性能を評価した。その結果を表 2 に示す。

(以下余白)

表 2 60℃ で超音波を掛けての剝離

(数字は Wt%)

	サンプル No.	剝離剤	処理法	1	2	3	4
				ベークのみ	UV 処理	RIE 処理	イオン注入
実施例	9	γ-ブチロラクトン(70)/水(20)/2-メチルアミノエタノール(10)		○	○	○	△
	10	N-メチルホルムアミド(70)/水(20)/2-メチルアミノエタノール(10)		○	○	○	○
	11	N,N-ジメチルホルムアミド(70)/水(20)/2-メチルアミノエタノール(10)		○	○	○	△
	12	N,N-ジメチルアセトアミド(70)/水(20)/2-メチルアミノエタノール(10)		○	○	○	△
	13	N-メチルピロリドン(70)/水(20)/2-メチルアミノエタノール(10)		○	○	○	○
	14	N-メチルホルムアミド(50)/水(30)/2-エチルアミノエタノール(20)		○	○	○	○
	15	N-メチルホルムアミド(30)/水(50)/n-ブチルエタノールアミン(20)		○	○	○	△
	16	N-メチルホルムアミド(40)/γ-ブチロラクトン(30)/水(20)/2-メチルアミノエタノール(10)		○	○	○	△
比較例	13	γ-ブチロラクトン(100)		△	△	△	×
	14	N-メチルホルムアミド(100)		○	△	△	×
	15	N,N-ジメチルホルムアミド(100)		△	×	×	×
	16	N,N-ジメチルアセトアミド(100)		△	×	×	×
	17	N-メチルピロリドン(100)		○	×	×	×
	18	水(100)		×	×	×	×
	19	2-メチルアミノエタノール(100)		×	×	×	×
	20	N-メチルホルムアミド(80)/2-メチルアミノエタノール(20)		○	○	△	×
	21	N-メチルホルムアミド(80)/水(20)		○	△	×	×
	22	水(80)/2-メチルアミノエタノール(20)		×	×	×	×
例	23	市販剝離剤 A *1		○	△	△	×
	24	市販剝離剤 B *2		○	△	△	×

*1 ドデシルベンゼンスルホン酸、フェノール類、塩素系溶剤の混合物

*2 アルキレングリコール、有機アルカリの混合物

特許出願人 旭化成工業株式会社

手続補正書(自発)

昭和62年11月2日

特許庁長官 小川 邦夫 殿

1. 事件の表示 昭和62年特許願第238962号

2. 発明の名称

フォトレジスト用剥離剤

3. 補正をする者

事件との関係 特許出願人

大阪府大阪市北区堂島浜1丁目2番6号

(003) 旭化成工業株式会社

代表取締役社長 世古 真臣

4. 補正の対象

(1) 願書の「発明者」の欄

(2) 明細書の「発明の詳細な説明」の欄

5. 補正の内容

(1) 願書の発明者「松本勝男」を「松本勝男」と
補正する。

(2) 明細書第13頁の「表1 100℃での剥離」を添

付の「表1 100℃での剥離」に補正する。

以 上

表 1 100℃での剥離

(数字はwt%)

	剥 離 剤	サンプルNo.			
		処置法	1	2	3
実 施 例	1	γ-ブチロラクトン(70)/水(20)/2-メチルアミノエタノール(10)	○	○	△
	2	N-メチルホルムアミド(70)/水(20)/2-メチルアミノエタノール(10)	○	○	△
	3	N,N-ジメチルホルムアミド(70)/水(20)/2-メチルアミノエタノール(10)	○	○	△
	4	N,N-ジメチルアセトアミド(70)/水(20)/2-メチルアミノエタノール(10)	○	○	△
	5	N-メチルピロリドン(70)/水(20)/2-メチルアミノエタノール(10)	○	○	△
	6	N-メチルホルムアミド(50)/水(30)/2-エチルアミノエタノール(20)	○	○	△
	7	N-メチルホルムアミド(30)/水(50)/n-ブチルエタノールアミン(20)	○	○	△
	8	N-メチルホルムアミド(40)/γ-ブチロラクトン(30)/水(20)/2-メチルアミノエタノール(10)	○	○	△
比 較 例	1	γ-ブチロラクトン(100)	×	×	×
	2	N-メチルホルムアミド(100)	△	△	×
	3	N,N-ジメチルホルムアミド(100)	△	×	×
	4	N,N-ジメチルアセトアミド(100)	△	×	×
	5	N-メチルピロリドン(100)	△	×	×
	6	水(100)	×	×	×
	7	2-メチルアミノエタノール(100)	×	×	×
	8	N-メチルホルムアミド(80)/2-メチルアミノエタノール(20)	△	△	×
	9	N-メチルホルムアミド(80)/水(20)	△	△	×
	10	水(80)/2-メチルアミノエタノール(20)	×	×	×
	11	市販剥離剤 A *1	○	△	×
	12	市販剥離剤 B *2	○	△	×

*1 ドデシルベンゼンスルホン酸、フェノール類、塩素系溶剤の混合物

*2 アルキレングリコール、有機アルカリの混合物